日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

24. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願 年月日 Date of Application: 2003年 3月31日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-093752

RECEIVED 15 APR 2004

[ST. 10/C]:

[JP2003-093752]

WIPO PCT

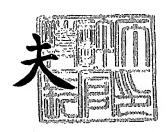
出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月 5日





【書類名】

特許願

【整理番号】

P155750

【提出日】

平成15年 3月31日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C07C 45/00

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式

会社内

【氏名】

高野 尚之

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式

会社内

【氏名】

萩谷 弘寿

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

カルボニル化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマス化合物、スクシンイミドおよび塩基の存在下、一般式 (1)

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^2 \\
HO & OH \\
R^3 & R^4
\end{array}$$
(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいカルボップルキル基、置換されていてもよいカルボップルコキシ基、置換されていてもよいカルボアリールオキシ基、置換されていてもよいカルボアリールオキシ基、置換されていてもよいカルボアラルキルオキシ基、カルボキシル基または水素原子を表わす。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 すべてが同時に水素原子であることはない。ここで、 R^1 と R^2 、または R^3 と R^4 が結合してその結合炭素原子と共に環を形成してもよい。)

で示されるジオール類と臭素を反応させることを特徴とする一般式(2)

$$\mathbb{R}^{1}$$
 (2)

(式中、 R^1 および R^3 は上記と同一の意味を表わす。) で示されるカルボニル化合物および一般式(3)

$$\mathbb{R}^2$$
 \mathbb{R}^4
(3)

(式中、 R^2 および R^4 は前記と同一の意味を表わす。) で示されるカルボニル化合物の製造方法。

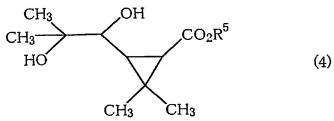
【請求項2】

ビスマス化合物が、トリアリールビスマス化合物であることを特徴とする請求項

1に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項3】

一般式(1)で示されるジオール類が、一般式(4)



(式中、R⁵は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される化合物である請求項1に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルボニル化合物の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

アルデヒド類に代表されるカルボニル化合物は、各種化学製品、その合成中間体等として重要な化合物である。カルボニル化合物の製造方法としては、vic.ージオール類を酸化して、前記vic.ージオール類の水酸基が結合している炭素一炭素結合を酸化開裂させる方法が知られている。例えばクロム酸を用いて酸化する方法(例えば非特許文献1参照。)、四酢酸鉛を用いて酸化する方法(例えば非特許文献3参照。)、5個の有機ビスマス試剤を用いて酸化する方法(例えば非特許文献4参照。)等が知られている。しかしながら、クロム酸を用いて酸化する方法は、重金属廃棄物の処理が面倒で、しかもカルボン酸類まで酸化が進行してしまうため、アルデヒド類を取得することが困難であるという問題があった。また、四酢酸鉛を用いて酸化する方法は、四酢酸鉛が、貯蔵安定性に問題があるという問題が、また、過ヨウ素酸または過ヨウ素酸塩を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用いて酸化する方法は、高価な試剤を用

いなければならないという問題があり、いずれの方法も工業的には十分満足し得 るものではなかった。

[0003]

【非特許文献1】

J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 1252

【非特許文献2】

Chem. Ber., 1931, 64, 260

【非特許文献3】

Bull. Soc., Chim. Fr., 1928, 43, 683

【非特許文献4】

Tetrahedron, 1981, 37, 73

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者らは、vic. ージオール類からアルデヒド類等のカルボニル化合物を工業的により有利に製造する方法を開発すべく鋭意検討したところ、ビスマス化合物、スクシンイミドおよび塩基の存在下に、vic. ージオール類と臭素を反応させることにより、良好な収率でカルボニル化合物が得られることを見出し、本発明に至った。

[0005]

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ビスマス化合物、スクシンイミドおよび塩基の存在下、一 般式(1)

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^2 \\
HO & OH \\
R^3 & R^4
\end{array} \tag{1}$$

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいカルボアルコキシ基、置換されていてもよいカルボアルコキシ基、置換されていて

もよいカルボアラルキルオキシ基、カルボキシル基または水素原子を表わす。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 すべてが同時に水素原子であることはない。ここで、 R^1 と R^2 、または R^3 と R^4 が結合してその結合炭素原子と共に環を形成してもよい。)

で示されるジオール類と臭素を反応させることを特徴とする一般式 (2)

$$R^{1}$$
 (2)

(式中、 R^1 および R^3 は上記と同一の意味を表わす。) で示されるカルボニル化合物および一般式(3)

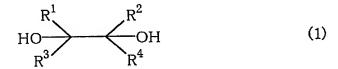
$$\mathbb{R}^2$$
 (3)

(式中、 R^2 および R^4 は前記と同一の意味を表わす。)で示されるカルボニル化合物の製造方法を提供するものである。

[0006]

【発明の実施の形態】

一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいカルボッアルコキシ基、置換されていてもよいカルボアリールオキシ基、置換されていてもよいカルボアリールオキシ基、置換されていてもよいカルボアリールオキシ基、置換されていてもよいカルボアラルキルオキシ基、カルボキシル基または水素原子を表わす。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 すべてが同時に水素原子であることはない。ここで、 R^1 と R^2 、または R^3 と R^4 が結合してその結合炭素原子と共に環を形成してもよい。)

で示されるジオール類(以下、ジオール類(1)と略記する。)について説明する。

[0007]

置換されていてもよいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基 、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n ードデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、 n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基 、シクロプロピル基、2,2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、 シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数 $1\sim 2$ 0のアルキル基およびこれらアルキル基が、例えばメトキシ基、エトキシ基、n ープロポキシ基、tertーブトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェノキシ基 、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基、例えばベンジルオキシ基、ナフチル メトキシ基等のアラルキルオキシ基、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等 のハロゲン原子等で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル 基としては、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基 、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、カルボメトキシメ チル基、1-カルボエトキシー2,2-ジメチルー3-シクロプロピル基等が挙 げられる。

[0008]

置換されていてもよいアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等およびこれらフェニル基、ナフチル基等を構成する芳香環の水素原子が、前記置換されていてもよいアルキル基、例えばフェニル基、ナフチル基等のアリール基、前記アルコキシ基、例えばベンジル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基、前記アリールオキシ基、前記アラルキルオキシ基、前記ハロゲン原子等の置換基で置換された、例えば2ーメチルフェニル基、4ークロロフェニル基、4ーメチルフェニル基、4ーメトキシフェニル基、3,4ーメチレンジオキシフェニル基、3ーフェノキシフェニル基等が挙げられる。

[0009]

置換されていてもよいアラルキル基としては、前記置換されていてもよいアリール基と前記置換されていてもよいアルキル基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、3-フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

[0010]

置換されていてもよいアシル基としては、カルボニル基と前記置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基および置換されていてもよいアラルキル基とから構成されるものが挙げられ、例えばカルボメチル基、カルボエチル基、カルボフェニル基、カルボベンジル基等が挙げられる。

[0011]

置換されていてもよいカルボアルコキシ基、置換されていてもよいカルボアリールオキシ基および置換されていてもよいカルボアラルキルオキシ基としては、それぞれカルボニル基と前記置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基および置換されていてもよいアラルキルオキシ基とから構成されるものが挙げられ、例えばカルボメトキシ基、カルボエトキシ基、カルボフェノキシ基、カルボベンジルオキシ基等が挙げられる。

[0012]

また、 K^1 と R^2 、または R^3 と R^4 が結合してその結合炭素原子と共に環を形成する場合の環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環等が挙げられる。

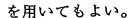
[0013]

かかるジオール類(1)としては、例えばピナコール、2,3ーブタンジオール、1,2ーシクロヘキサンジオール、1,2ーシクロオクタンジオール、1ーメチルー1,2ーシクロヘキサンジオール、1,2ージフェニルー1,2ーエタンジオール、1,2:5,6ージー〇ーイソプロピリデンーマンニトール、デカリンー9,10ージオール、1,2ー(メチレンジオキシ)ー4ー(プロパンー

[0014]

[0015]

かかるジオール類 (1) は、市販のものを用いてもよいし、例えば対応するエポキシ化合物とアルカリを反応させる方法等の公知の方法に準じて製造したもの



[0016]

またかかるジオール類 (1) は、その分子内に不斉炭素原子を有している場合 、光学異性体が存在する、本発明には、光学異性体の単独または混合物のいずれ を用いてもよい。

[0017]

ビスマス化合物としては、例えばトリフェニルビスマス、トリス(2-メトキシフェニル)ビスマス、トリス(4-メトキシフェニル)ビスマス、トリスメシチルビスマス、トリス(4-フルオロフェニル)ビスマス等のトリアリールビスマス化合物、例えばジフェニルメチルビスマス等のジアリールアルキルビスマス化合物、例えば三塩化ビスマス等ハロゲン化ビスマス化合物等の三価のビスマス化合物が挙げられ、トリアリールビスマス化合物が好ましい。ビスマス化合物の使用量は、ジオール類(1)に対して、通常 $0.001\sim1$ モル倍であり、好ましくは $0.005\sim0.05$ モル倍である。

[0018]

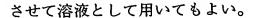
スクシンイミドの使用量は、ジオール類(1)に対して、通常 0.01モル倍以上、好ましくは 0.05モル倍以上である。その上限は特にないが、経済的な面を考慮すると、実用的にはジオール類(1)に対して、1モル倍以下である。

[0019]

塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられ、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、炭酸カリウムが特に好ましい。その使用量は、ジオール類(1)に対して、通常1モル倍以上であり、その上限は特にないが、経済的な面を考慮すると、実用的にはジオール類(1)に対して、10モル倍以下である。

[0020]

臭素の使用量は、ジオール類 (1) に対して通常1モル倍以上であり、その上限は特にないが、経済的な面を考慮すると、実用的にはジオール類 (1) に対して、3モル倍以下である。臭素はそのまま用いてもよいし、後述する溶媒に溶解



[0021]

本反応は、無溶媒で行ってもよいが、溶媒の存在下に実施することが好ましい。溶媒としては、反応に不活性で、ジオール類(1)が溶解し得る溶媒であれば特に制限されず、例えば水、例えばメタノール、エタノール、tertーブチルアルコール等のアルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、例えばジエチルエーテル、メチルtertーブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等の単独または混合溶媒が挙げられ、その使用量は特に制限されない。

[0022]

反応温度は、通常-10~100℃である。

[0023]

本反応は、通常ビスマス化合物、スクシンイミド、塩基、ジオール類(1)および臭素を混合させることにより実施され、通常ジオール類(1)とビスマス化合物と塩基とスクシンイミドの混合物に、臭素が加えられる。より収率よく目的とするカルボニル化合物を得るという点で、ジオール類(1)の一部とビスマス化合物と塩基とスクシンイミドを混合しておき、残りのジオール類(1)と臭素を同時並行的に加えることが好ましい。

[0024]

ビスマス化合物、スクシンイミドおよび塩基の存在下、ジオール類(1)と臭素を反応させることにより、一般式(2)

$$\mathbb{R}^{1}$$
 (2)

(式中、R¹、R³は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるカルボニル化合物(以下、カルボニル化合物(2)と略記する。) および一般式(3)



(式中、R²、R⁴は前記と同一の意味を表わす。)

で示されるカルボニル化合物(以下、カルボニル化合物(3)と略記する。)が 生成するが、例えば得られる反応液をそのままもしくは必要に応じて不溶分を濾 別した後、濃縮処理することにより、カルボニル化合物(2)およびカルボニル 化合物(3)を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および /または水に不溶な有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理す ることにより、カルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)を取り出 すこともできる。取り出したカルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ等の手段により分離・精製しても よい。なお、濃縮処理時のカルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)の分解もしくは縮合等を抑えるため、濃縮処理に先立ち、反応液を中和処理し ておくことが好ましい。

[0025]

かくして得られるカルボニル化合物(2)およびカルボニル化合物(3)としては、例えばアセトン、アセトアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒド、5-アセチルー1-ペンタナール、ベンズアルデヒド、2,3-〇ーイソプロピリデンーグリセルアルデヒド、1,6-シクロデカンジオン、ヘリオトロピン、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 t er t - ブチル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メンチル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(4-クロロベンジル)、3,3-ジメチルー2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2,3,5,6-テトラフルオロベンジル)、3,

3-iジメチルー2-iホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-fトラフルオロー4-iメチルベンジル)、3, 3-iジメチルー2-iホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-fトラフルオロー4-iメトキシベンジル)、3, 3-iジメチルー2-iホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-fトラフルオロー4-iメトキシメチルベンジル)、3, 3-iジメチルー2-iルミルシクロプロパンカルボン酸(3-iフェノキシベンジル)、3, 3-iジメチルー2-iルミルシクロプロパンカルボン酸(3-iフェノキシベンジル)、3, 3-iジメチルグリオキシル酸アミド、3-i0リオキシロイルピロリジン等が挙げられる。

[0026]

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、分析は、ガスクロマトグラフィ(以下、GCと略記する。)によりおこなった。

[0027]

実施例1

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つ口フラスコに、トランスー3,3ージメチルー2ー(1,2ージヒドロキシー2ーメチルプロピル)シクロプロパンカルボン酸メチル(含量:94.1重量%)2.2g、アセトニトリルアセトニトリル(3重量%含水)30mL、トリフェニルビスマス0.05g、スクシンイミド0.1gおよび炭酸カリウム5.3gを仕込んだ。これに、臭素1.9gを溶解させたアセトニトリル溶液20mLを室温で3.8時間かけて滴下した。同温度で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分を濾別し、アセトニトリル約25mLで洗浄処理し、トランスー3,3ージメチルー2ーホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層60.6gを得た。トランスー3,3ージメチルー2ーホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルの含量:2.1重量%、収率:86%

[0028]

実施例2

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つ口フラスコに、トランスー3, 3-ジメチルー $2-(1, 2-\widetilde{y}$ ヒドロキシー2-メチルプロピル)シクロ

プロパンカルボン酸メチル(含量:94重量%) 0.22g、アセトニトリル(3重量%含水)20mL、スクシンイミド 0.1g、トリフェニルビスマス 0.05gおよび炭酸カリウム 5.3gを仕込んだ。これに、内温 40℃で、トランスー3,3ージメチルー2ー(1,2ージヒドロキシー2ーメチルプロピル)シクロプロパンカルボン酸メチル(含量:94重量%) 1.98gを溶解させたアセトニトリル(3重量%含水)溶液 10mLと臭素 1.9gを溶解させたアセトニトリル(3重量%含水)溶液 20mLを、それぞれ 3時間と 3.8時間かけて並行的に滴下した。同温度で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分を濾別し、アセトニトリル約25mLで洗浄処理し、トランスー3,3ージメチルー2ーホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層59.4gを得た。トランスー3,3ージメチルー2ーホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルの含量:2.4重量%、収率:97%

[0029]

実施例3

攪拌装置および還流冷却管を備えた100mL四つロフラスコに、1,2-(メチレンジオキシ)-4-(プロパン-1,2-ジオール)ベンゼン(含量:91重量%)0.10g、アセトニトリル(3重量%含水)10mL、スクシンイミド0.05g、トリフェニルビスマス0.05gおよび炭酸カリウム2.7gを仕込んだ。これに、内温55℃で、1,2-(メチレンジオキシ)-4-(プロパン-1,2-ジオール)ベンゼン(含量:91重量%)0.88gを溶解させたアセトニトリル(3重量%含水)溶液10mLと臭素0.94gを溶解させたアセトニトリル(3重量%含水)溶液10mLを、それぞれ3時間と3.8時間かけて並行的に滴下した。同温度で、30分間攪拌し、反応させた後、反応液から不溶分を濾別し、アセトニトリル約15mLで洗浄処理しヘリオトロピンを含む有機層34.1gを得た。ヘリオトロピンの含量:1.8重量%、収率:91%

[0030]

【発明の効果】

本発明の方法によれば、安価な臭素を用いて、vicージオール類からカルボ

ニル化合物を得ることができるため、工業的に有利である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 vic. -ジオール類からアルデヒド類等のカルボニル化合物を工業的により有利に製造する方法を提供すること。

【解決手段】ビスマス化合物、スクシンイミドおよび塩基の存在下、一般式 (1)

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & R^2 \\
HO & OH \\
R^3 & R^4
\end{array} \tag{1}$$

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基等を表わす。)

で示されるジオール類と臭素を反応させることを特徴とする一般式 (2)

$$\mathbb{R}^{1}$$
 (2)

(式中、 R^1 および R^3 は上記と同一の意味を表わす。) で示されるカルボニル化合物および一般式(3)

$$\mathbb{R}^2$$
 (3)

(式中、R²およびR⁴は前記と同一の意味を表わす。)

で示されるカルボニル化合物の製造方法。

【選択図】 なし

特願2003-093752

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☑ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.